

—— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

VARGA LÁSZLÓ

# **Arrhenius-paraméterek bizonytalansága**

Témavezetők:

Turányi Tamás és Zsély István Gyula  
Kémiai Intézet

Zempléni András  
Matematikai Intézet

—— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——  
—— Természettudományi Kar ——  
— Budapest, 2008 —

## Tartalomjegyzék

<b>KIVONAT .....</b>	<b>3</b>
<b>1. BEVEZETÉS.....</b>	<b>4</b>
<b>2. A SEBESSÉGI EGYÜTTHATÓK BIZONYTALANSÁGA.....</b>	<b>6</b>
<b>3. A KÉTPARAMÉTERES ARRHENIUS-EGYENLET.....</b>	<b>9</b>
<b>4. A HÁROMPARAMÉTERES ARRHENIUS-EGYENLET .....</b>	<b>16</b>
<b>5. AZ ARRHENIUS-PARAMÉTEREK SÚRÚSÉGFÜGGVÉNYÉNEK ÁBRÁZOLÁSA .....</b>	<b>18</b>
<b>6. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>	<b>20</b>
<b>IRODALOM.....</b>	<b>22</b>
<b>FÜGGELÉK.....</b>	<b>24</b>

## Kivonat

A reakciókinetikai adatbázisokban a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggését Arrhenius-paraméterekkel jellemzik, de ugyanakkor nem az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát adják meg, hanem helyette a sebességi együtthatók bizonytalanságának hőmérsékletfüggését. Megvizsgáltuk, hogy a sebességi együtthatók bizonytalanságára vonatkozó adatok az Arrhenius-paraméterek milyen együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének felelnek meg. Megmutattuk, hogy két- és háromparaméteres Arrhenius-egyenlet esetén is lehet kielégítő pontossággal megfelelő sűrűségfüggvényt találni. A módszert a következő reakciók példáin keresztül mutatjuk be:  $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$ , és  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ . Az  $(A, E)$ , illetve  $(A, n, E)$  paraméterek minden esetben erősen korrelálnak bizonyultak. Ezt a bonyolult korreláció nem adható meg korrelációs mátrix-szal, hanem a sűrűségfüggvények polinommal illesztett leírására van szükség. Az Arrhenius-paraméterek együttes sűrűségfüggvénye pontosan jellemezheti ezen paraméterek bizonytalanságát minden reakció esetén. Ez a sűrűségfüggvény Monte-Carlo-szimulációkban felhasználható arra, hogy az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának hatását külön-külön vizsgáljuk.

## 1. Bevezetés

A kísérleti úton és az elméleti számításokkal meghatározott reakciókinetikai sebességi együtthatókat valamilyen bizonytalansággal adják meg. Ezt a bizonytalanságot fel is tüntetik a sebességi együtthatókat tartalmazó adatbázisokban. A mért sebességi együtthatók között bizonytalansága rendszerint csak a kísérleti adatok szórására utal, míg az úgynevezett kiértékelt ("evaluated") sebességi együtthatók számos (olykor több tucat vagy több száz) mérésen és számításon alapulnak, így figyelembe tudják venni a szisztematikus hibákat is. A kiértékelt sebességi együtthatók között bizonytalansága megmutatja, hogy milyen mélységű tudással rendelkezünk egy elemi reakcióról.

Gázkinetikai rendszerekben a  $k$  sebességi együtthatók hőmérsékletfüggőségét hagyományosan a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel adják meg:

$$k = A T^n \exp(-E/RT) \quad (1)$$

Számos reakció esetén a hőmérséklet kitevőjében lévő  $n$  értéket nullának tekintik, és ekkor az eredeti Arrhenius-egyenletet lehet alkalmazni:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

A folyadékfázisú kinetikában kizárólag ezt a kétparaméteres Arrhenius-egyenletet használják.

Ez a dolgozat azzal a problémával foglalkozik, hogy a  $k$  sebességi együttható bizonytalanságának hőmérséklet-függését miként lehet kifejezni az  $A$ ,  $n$  és  $E$  Arrhenius-paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényével.

Számos gyakorlati szempontból is fontos területen használják a gázkinetikai szimulációkat. Ilyen területek a légkörkémia, az égések leírása és sok vegyipari folyamat. A bizonytalan sebességi együtthatók következtében a szimulációs eredmények is bizonytalanok, emiatt a szimulációk eredményénél nem csak a várható érték a lényeges, hanem az eredmények becsült bizonytalansága is. Az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának jó meghatározása a kiindulópontja részletes kinetikai modellek megbízható bizonytalanság-analízisének.

Az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát Héberger és munkatársai [1] is vizsgálták már. Azt állapították meg, hogy a reakciókinetikai kísérletek adataiból számított Arrhenius-paraméterek általában erősen korrelálnak, amit korrelációs mátrix formájában is ki lehet fejezni. Héberger és munkatársai [1] a sebességi együtthatók bizonytalanságát a mérési adatok

szórásával fejezték ki. Ettől jelentősen különbözik e dolgozat megközelítése, hiszen mi a sebességi együttható valószínűségi sűrűségfüggvénye és az Arrhenius-paraméterek valószínűségi sűrűségfüggvénye közötti kapcsolatot vizsgáljuk.

## 2. A sebességi együtthatók bizonytalansága

Gázkinetikai sebességi együtthatók úgynevezett kiértékelt gyűjteményei nem csak az ajánlott kinetikai paramétereket tartalmazzák, de az adatok pontosságát leíró bizonytalansági tényezőket is. Az égési reakciók legfrissebb átfogó kiértékelését Baulch és munkatársai [2] közölték, míg a légkörkinetikában hasonló kiértékeléseket közöltek Sanders és munkatársai [3] és Atkinson és munkatársai [4]. Konnov [5] nemrég adott átfogó elemzést a hidrogén–oxigén égési rendszer elemi reakcióiról.

Ezekben a cikkekben az  $f_j$  bizonytalansági tényezőt a következőképpen definiálták:

$$f_j = \log_{10} \left( \frac{k_j^0}{k_j^{\min}} \right) = \log_{10} \left( \frac{k_j^{\max}}{k_j^0} \right) \quad (3)$$

ahol  $k_j^0$  a  $j$ -edik reakció sebességi együtthatójának ajánlott értéke;  $k_j^{\min}$  és  $k_j^{\max}$  a lehetséges szélsőséges értékek; a  $[k_j^{\min}, k_j^{\max}]$  intervallumon kívül eső sebességi együtthatókat fizikailag lehetetlennek tekintik a kiértékelők. Számos dolgozatban  $f_i$  helyett  $10^{f_i}$ -vel jellemzik a sebességi együttható bizonytalanságát. Feltéve, hogy a sebességi együtthatók minimális és maximális értéke – logaritmikus skálán – az ajánlott értékek  $3\sigma$  szórásán belül helyezkedik el [6], a bizonytalansági tényező segítségével kifejezhető [7] a sebességi együttható logaritmusának szórásnégyzete:

$$\sigma^2(\ln k_j) = ((f_j \ln 10) / 3)^2 \quad (4)$$

Számos cikkben (pl. [8], [9]) feltételezik, hogy  $\ln k$  sűrűségfüggvénye olyan normális eloszlású, amely  $\pm 3\sigma$ -nál csonkított. Ez azt jelenti, hogy a paraméterek minimális és a maximális értéke  $p_j^0 - 3\sigma(p_j)$  és  $p_j^0 + 3\sigma(p_j)$ , illetve a paraméterek értékét ezen határokon kívül valószínűtlennek tekintik. Megjegyezzük, hogy ez a csonkolt lognormális eloszlás csak feltételezés és nincs elegendő mérési adat egyetlen reakció esetén sem, hogy ezt ellenőrizni lehessen. Ugyanakkor feltehető, hogy a  $k_j^0$  ajánlott értéknek a legnagyobb a valószínűsége, hogy  $\ln k$  sűrűségfüggvénye közel szimmetrikus és hogy ez a sűrűségfüggvény nullához tart,

ahogy a  $k_j^{\min}$  és  $k_j^{\max}$  szélső értékekhez közelítünk. A csonkolt lognormális eloszlás megfelel ezeknek a feltételeknek.

Az  $f$  bizonytalansági tényező fontos szerephez jutott a GRI mechanizmus létrehozásánál is. A GRI mechanizmus 2.11 változata [10] a földgáz égését írta le, míg a GRI mechanizmus 3.0 változata [11] emellett leírta az NO keletkezését és fogyasztását is a földgáz égése közben. A GRI mechanizmus készítésénél a nagy érzékenyséű sebességi együtthatók "A" Arrhenius paramétereit úgy változtatták, hogy a megfelelő reakciósebességi együtthatók a  $k_j^{\min}$  és  $k_j^{\max}$  határok között maradjanak, ugyanakkor a mechanizmussal kapott szimulációs eredmények jól egyezzenek egyes kiválasztott kísérleti adatokkal. Wang és munkatársai az etilén égési mechanizmusra hasonló optimalizációt végeztek el [12]. Frenklach és munkatársai egy cikksorozatban [13-20] foglalkoztak reakciókinetikai adatok együttes értelmezésének és feldolgozásának kérdésével. Ez a téma fontos optimalizált reakciómechanizmusok létrehozásánál és különböző forrásokból származó mérési adatok együttes hasznosításánál is. A fenti összes cikkben a sebességi együtthatók bizonytalanságát kizárólag az  $A$  preexponenciális tényező bizonytalanságának tulajdonították, míg a másik két Arrhenius-paramétert pontosan ismertnek tételezték fel. Ez a kezelésmód egyszerűsítette a számításokat, de ez nyilvánvalóan egy nagyon durva és fizikai háttérrel nélküli közelítés.

Az utóbbi években számos cikk foglalkozott reakciókinetikai rendszerek bizonytalanságanalízisével. Az ebben a témában megjelent cikkek részletes elemzése a [8] és [9] közleményekben olvasható. Minden eddig közzétett számításban feltételezték, hogy a  $k$  sebességi együtthatók bizonytalansága hőmérsékletfüggetlen, ami azt jelenti, hogy a  $k$  bizonytalanságát kizárólag az  $A$  preexponenciális tényező bizonytalanságával fejezték ki. Az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának együttes jellemzése révén a szimulációs eredmények bizonytalanságáról is sokkal realisabb képet lehet majd kapni.

Az 1. táblázat a hidrogén–oxigén reakciómechanizmus három elemi reakcióját tartalmazza. Számos reakció esetén (pl. R1, R3) a bizonytalansági tényezőt függetlennek tekintik a hőmérséklettől egy hőmérsékletintervallumon belül, míg más reakcióknál (mint pl. R2 esetén) a bizonytalansági tényezőt hőmérsékletfüggőnek tekintik. A  $k$  hőmérséklet-függése egyes reakciók esetén kétparaméteres, más reakciók esetén pedig háromparaméteres Arrhenius-egyenlettel írható le. A 1. táblázatban megadott reakciók adatait fogjuk felhasználni a módszereink vizsgálatára.

A következő fejezetekben algoritmusokat adunk az Arrhenius-paraméterek olyan együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének kiszámítására, amelyek összhangban vannak a reakciókinetikai adatbázisokban lévő bizonytalansági információkkal.

	Reakció	A	$n$	E	$T_1$	$T_2$	Bizonytalansági paraméter	Hiv
		$\text{s}^{-1} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-	$\text{J mol}^{-1}$	K	K		
R1	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,69 \times 10^{12}$	-	15714	300	1000	$f=0,5$ (T=300-1000K)	[2]
R2	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$	$1,63 \times 10^{13}$	-	-1862	220	1000	$f=0,1$ 220 K-en, növekszik a $f=0,5$ értékre 1000 K-en	[2]
R3	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$5,06 \times 10^{04}$	2,67	26317	297	2495	$f=0,114$ (T=297-2495K)	[5]

1. táblázat. A dolgozatban példaként használt elemi reakciók és adataik



### 3. A kétparaméteres Arrhenius-egyenlet

Tegyük fel, hogy egy sebességi együttható hőmérséklet-függését a  $(T_1, T_2)$  intervallumon a (2) kétparaméteres Arrhenius-egyenlettel adják meg és hogy a teljes  $(T_1, T_2)$  intervallumon az  $f$  bizonytalansági tényező állandó. A *kezdeti algoritmus* az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvényének kiszámításához a következő lépéseket tartalmazza:

1.  $m$  számú véletlen  $k(T_1)$  és  $k(T_2)$  sebességi együttható párt állítunk elő úgy, hogy mindkét hőmérsékleten a véletlen sebességi együtthatók eloszlása  $\pm 3\sigma$ -nál csonkolt lognormális eloszlással legyen jellemezhető és a két véletlenszám-készlet egymástól független.
2. Mivel két különböző hőmérsékletre tartozó  $k$  érték egyértelműen meghatározza az  $A$  és  $E$  paramétereket, minden egyes pontpárhoz kiszámítjuk a megfelelő Arrhenius-paraméterek értékét. Az így kapott  $m$  darab  $(A, E)$  párt használjuk az  $(A, E)$  eloszlásának statisztikai elemzéséhez.

Az egyenletek az  $(A, E)$  paraméterpár számítására két sebességi együtthatóból a függelékben található.

Ezt az algoritmust az 1. táblázatban szereplő R1 ( $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$ ) reakció adatait felhasználva mutatjuk be. A bizonytalansági tényező hőmérséklettől függetlenül  $f=0,5$ . Az ajánlott hőmérséklet-tartomány alsó és felső ajánlott határai  $T_1 = 300$  K and  $T_2 = 1000$  K. Matlab program segítségével  $m=100000$  sebességi együttható párt állítottunk elő mindkét hőmérsékleten, egymástól függetlenül, és ezek segítségével meghatároztuk az Arrhenius-paramétereket.

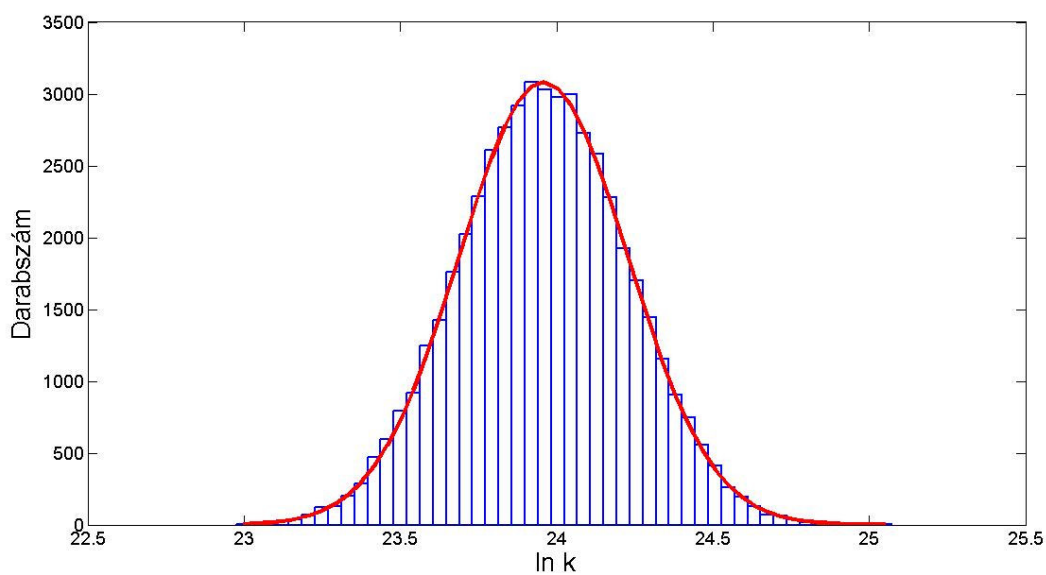
Ez az algoritmus biztosítja, hogy a kapott  $(A, E)$  párokból számított  $k$  értékek eloszlása a  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékletnél megegyezzen a sebességi együtthatók eredeti eloszlásával. Megvizsgálandó viszont, hogy az  $(A, E)$  párok halmazából számított  $k$  értékek tetszőleges közbenső  $T_k$  hőmérsékletnél is csonkolt lognormális eloszlást követnek-e és hogy ennél a közbenső hőmérsékletnél kapott  $k$  értékekből számított bizonytalansági tényező megegyezik-e a széleken beállított  $f=0,5$  értékkel.

Az 1. ábra bemutatja egy közbenső hőmérsékleten,  $T_k=450$  K-nél az  $\ln k$  értékek hisztogramját. A hisztogram láthatóan jól közelíti a normális eloszlást. Ez elvileg is várható volt, hiszen  $\ln k(T_k)$  megadható, mint két független normális eloszlású változó,  $\ln k(T_1)$  és

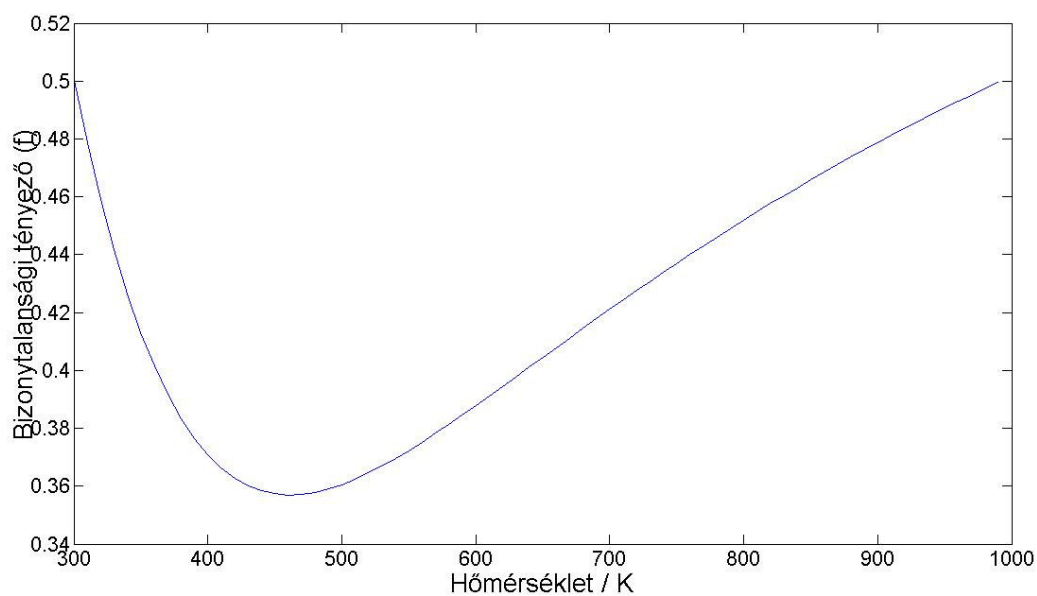
$\ln k(T_2)$  algebrai függvénye. Ennek következtében biztos, hogy  $\ln k$  a közbenső hőmérsékleteken is normális eloszlású valószínűségi változó.

Az  $(A, E)$  párokból kiszámított  $k$  érték szórásnégyzete  $T_k=450$  K hőmérsékleten  $\sigma^2(k_j) = 4,188 \cdot 10^{20}$ , ami a (4) egyenlet alapján átszámítató  $f = 0.3472$  bizonytalansági tényezővé. Ez sokkal kevesebb, mint a várt  $f = 0,50$ . A sebességi együttható szórását számos közbenső hőmérsékleten kiszámítva az  $(A, E)$  adatpárokból, ezeken a hőmérsékleteken megkaphatjuk az  $f$  bizonytalansági tényezőnek a (4) egyenlet alapján számítató értékét. A 2. ábra szemlélteti az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérsékletfüggését. Az elvártaknak megfelelően, a  $T_1 = 300$ K és  $T_2 = 1000$ K hőmérsékleten visszkapjuk a várt  $f=0,5$  értéket, de a közbenső hőmérsékleteken ennél mindvégig alacsonyabb. A legalacsonyabb érték  $f=0,21$ , amelyet  $T= 510$  K hőmérsékleten kaptunk.

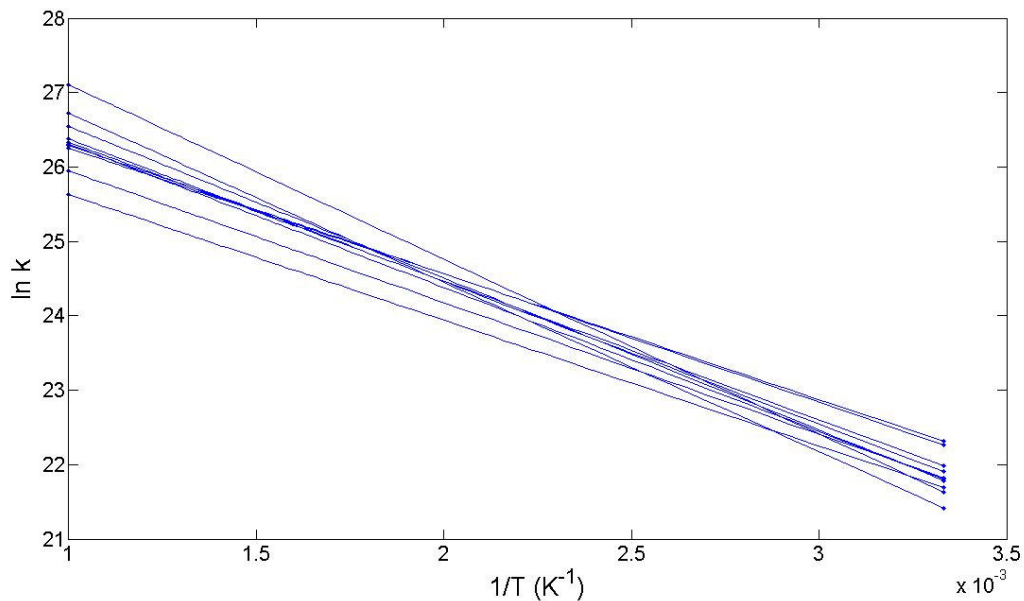
Ez a meglepő eredmény a 3. ábra alapján érthető meg. Ezen az ábrán tíz véletlenül kiválasztott  $(A, E)$  párhoz tartozó tíz  $k(T)$  függvényt mutatunk be, Arrhenius-ábrázolásban. Láthatóan sok egyenes metszi egymást, így szükségszerű, hogy a közbenső hőmérsékleteken a  $k$  érték szórása kisebb, mint a hőmérsékletintervallum két szélén.



1. ábra.  $\ln k$  értékek hisztogramja  $T=450$  K –nél az 1. reakció (R1) esetén. A piros vonal az illesztett Gauss-féle haranggörbe



2. ábra: Az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérsékletfüggése az R1 reakció esetén, a *kezdeti algoritmussal* meghatározott véletlen Arrheniusegyüttható-párokból.



3. ábra: Tíz véletlen  $(A, E)$  párhoz tartozó sebességi együttható – hőmérséklet függvény Arrhenius-ábrázolásban.

A fentebb leírt kezdeti algoritmus szerint tehát olyan  $(A, E)$  párokat kapunk, amelyek alapján számított sebességi együttható értékek a teljes  $(T_1, T_2)$  hőmérséklet-intervallumban lognormális eloszlásúak; ugyanakkor a közbenső hőmérsékleteken  $k$  szórása sokkal kisebb, mint az elvárt hőmérséklet-független érték.

Az előző példa tapasztalatai alapján egy javított algoritmust javasolunk, amelyet *ajánlott algoritmusnak* fogunk nevezni. Tegyük fel, hogy a sebességi együtthatók hőmérséklet-függése ismert a  $(T_1, T_2)$  hőmérséklet-intervallumon, továbbá hogy a  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékletekhez tartozó bizonytalansági tényező  $f_1$  illetve  $f_2$ . Ezen bizonytalansági tényezőkre teljesül, hogy  $f_1 \leq f_2$ . Az *ajánlott algoritmus* a következő lépéseket tartalmazza:

1. Kiválasztunk egy  $T_0$  hőmérsékletet ( $T_0 < T_1$ ) és ehhez egy  $f(T_0)$  bizonytalansági tényezőt. Ezekben a hőmérsékleteken egymástól függetlenül  $m$  darab véletlen sebességi együtthatópárt ( $k(T_0)$  és  $k(T_2)$ ) állítunk elő. A sebességi együttható készletek  $\ln k^0$  várható értékű,  $\pm 3\sigma$ -nál csonkolt normális eloszlásúak, ahol  $\sigma$ -t a megfelelő hőmérsékletre tartozó bizonytalansági tényezőtől számítjuk.
2.  $A$  és  $E$  Arrhenius-paramétereket számítunk minden egyes  $k$  pontpárhoz. A kapott  $m$  darab  $(A, E)$  pár alapján kiszámítjuk az  $f(T)$  függvényt a  $(T_1, T_2)$  hőmérséklet-intervallumban.

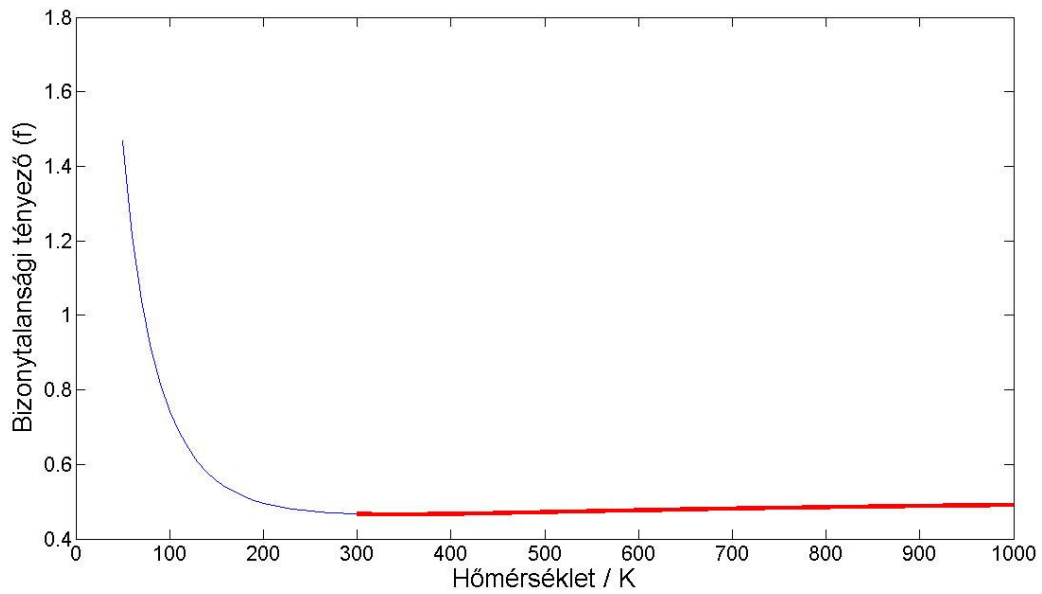
3. A  $T_0$  hőmérsékletet és az  $f(T_0)$  bizonytalansági tényező értékét addig változtatjuk, amíg teljesül, hogy a  $T_1$  hőmérsékletre számított bizonytalansági tényező közel lesz  $f_1$ -hez és az  $f(T)$  függvény menete megfelel a reakciókinetikai adatbázisban leírtnak.

Ha az eredeti elvárás  $f_1 < f_2$  volt, akkor  $T_0$ -t és  $f(T_0)$ -t meg lehet úgy meghatározni, hogy  $T_1$  hőmérsékleten a számított bizonytalansági tényező nagyon közel legyen az  $f_1$ -hez. Ha  $f_1=f_2$ , akkor az egyedüli elvárás az, hogy  $f_1$  közel legyen  $f_2$ -höz (körülbelül 10%-on belül). Gázkinetikában az alacsonyabb hőmérsékleten végzett méréseknek általában kisebb a bizonytalansága, így  $f_1 \leq f_2$ , ha  $T_1 < T_2$ . Az ellenkező esetben is használható az algoritmus, ekkor azonban  $T_1$ -et kell rögzíteni és a felső hőmérsékletet célszerű módosítani.

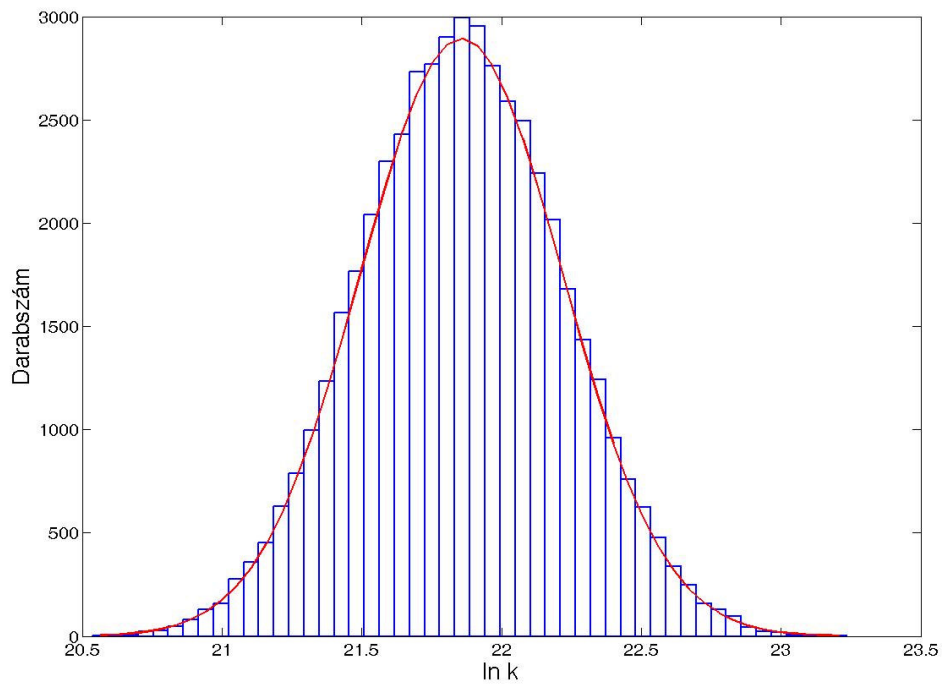
Az ajánlott algoritmust két példán mutatjuk be. Az első példa az előző, R1 reakció ( $\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{H}_2$ ), ahol a bizonytalansági tényezőről feltételeztük, hogy  $f=0,5$  a hőmérséklettől függetlenül. Az általunk készített Matlab program lehetővé teszi  $T_0$  és  $f(T_0)$  értékének próbálgatását és minden kipróbált értékhez kirajzolja a számított  $f(T)$  görbét. Néhány próbálgatás után eljutunk a  $T_0 = 50$  K és  $f(50 \text{ K})=1,5$  értékekhez. A felső bizonytalansági tényező  $f(1000 \text{ K})=0,5$ . A 4. ábra azt mutatja, hogy ebben az esetben az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérséklet-függése az egész hőmérséklet-tartományban közel  $f=0,5$ . Az 5. ábra megmutatja, hogy az  $\ln k$  értékek hisztogramja  $T=300$  K-nél ebben az esetben is jól megfelel a Gauss-féle haranggörbének.

Legyen a második példa az R2 reakció ( $\text{O}+\text{HO}_2=\text{OH}+\text{O}_2$ ). Baulch és munkatársai [2] szerint a bizonytalansági tényező  $T_1= 220$  K-en  $f=0,1$ , ami  $f=0,5$ -ig növekszik  $T_2=1000$  K-ig. A fenti ajánlott algoritmust alkalmazva,  $f=0,5$ -öt használtunk  $T=1000$  K-en, míg elsőként  $f=0,1$ -et  $T_0=220$  K-en. Ezek után  $T_0$  -t addig csökkentettük, mígnem a számított  $f(T_1)$  majdnem  $f=0,1$  lett. A kapott pontos érték  $f=0,0965$  és ekkor  $T_0 = 200$  K. A 6. ábrán látható, hogy az  $f(T)$  görbe megfelel fenti követelménynek és az tényleg áthalad az  $f(220 \text{ K})=0,1$  és az  $f(1000 \text{ K})=0,5$  pontokon.

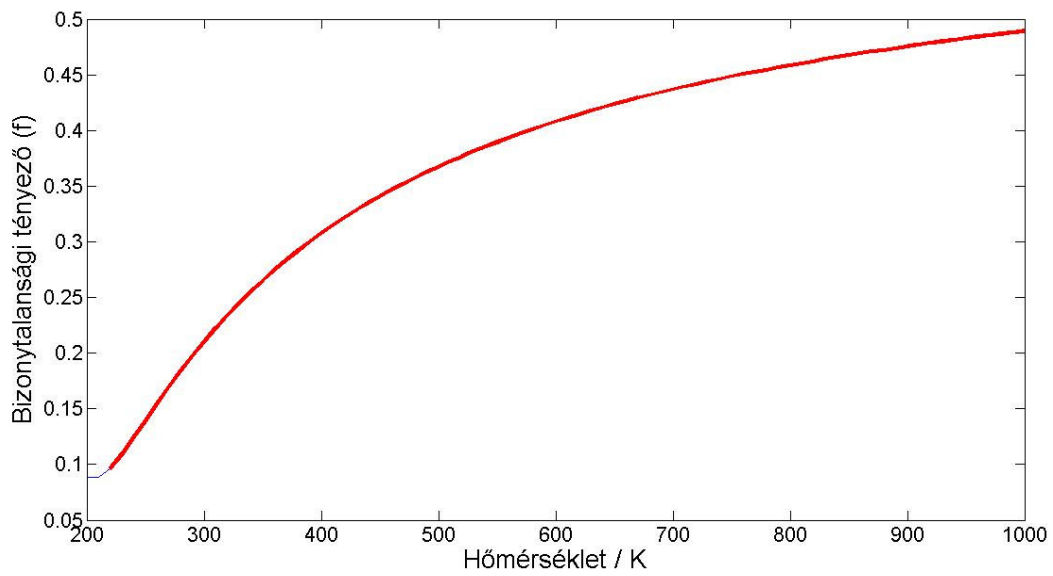
Megjegyezzük, hogy bizonyos reakciók esetén a  $k= A T^n$  kétparaméteres Arrhenius-egyenletet alkalmazzák a sebességi együtthatók hőmérséklet-függőségének leírására. Ilyen reakció például a  $\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$ , amelyre az ajánlott Arrhenius-egyenlet  $k=1,08 \cdot 10^{14} \text{ T}^{-0,2} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [2]. Minimális módosításokkal ebben az esetben is alkalmazható a fenti ajánlott algoritmus.



4. ábra: Az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R1 esetén, kiszámítva a véletlen Arrhenius-együttható-párokból az ajánlott algoritmust alkalmazva



5. ábra:  $\ln k$  értékek hisztogramja  $T=300$  K-nél az R1 reakció esetén. A piros vonal az illesztett Gauss-féle haranggörbe



6. ábra: Az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R2 esetén, kiszámítva a véletlen Arrhenius-együttható párokból az ajánlott algoritmust alkalmazva.

#### 4. A háromparaméteres Arrhenius-egyenlet

A  $k$  sebességi együttható hőmérséklet-függőségét legáltalánosabban az (1) kiterjesztett Arrhenius-egyenlet írja le. A fenti algoritmus egy módosított alakja erre az esetre is alkalmazható. Tegyük fel, hogy a sebességi együtthatók hőmérséklet-függése ismert a  $(T_1, T_3)$  hőmérséklet-intervallumon, továbbá hogy a  $T_1$ ,  $T_2$  és  $T_3$  hőmérsékletekhez tartozó bizonytalansági tényező  $f_1$ ,  $f_2$ , illetve  $f_3$ . A  $T_2$  hőmérséklet megállapítása önkényes, de előnyös, ha az  $T_1$ -től és  $T_3$ -tól távol van, hogy ne okozzon numerikus problémákat az  $A$ ,  $n$ , és  $E$  számítása során. Az egyenletek az  $(A, n, E)$  paraméterhármas számítására három sebességi együtthatóból a függelékben található.

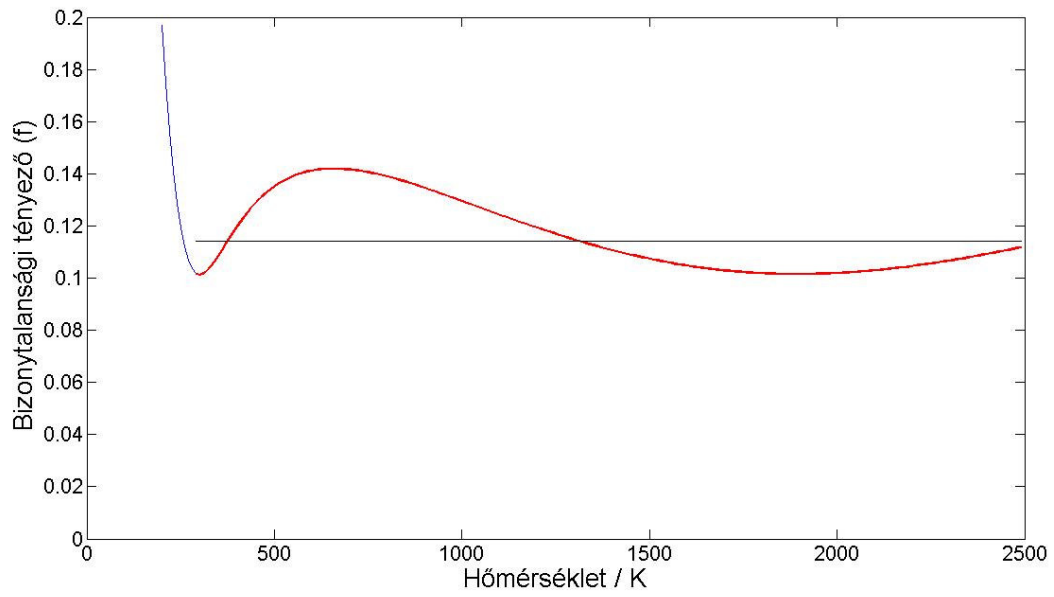
A kiterjesztett *ajánlott algoritmus* a következő lépéseket tartalmazza:

1. Kiválasztunk egy  $T_0$  hőmérsékletet ( $T_0 < T_1$ ) és ehhez egy  $f(T_0)$  bizonytalansági tényezőt. A  $T_0$ ,  $T_2$  és  $T_3$  hőmérsékleteken egymástól függetlenül  $m$  darab véletlen sebességi együttható-hármas ( $k(T_0)$ ,  $k(T_2)$  és  $k(T_3)$ ) állítunk elő. A sebességi együttható készletek  $\ln k^0$  várható értékű,  $\pm 3\sigma$ -nál csonkolt normális eloszlásúak, ahol  $\sigma$ -t a megfelelő hőmérsékletre tartozó bizonytalansági tényezőtől számítjuk.
2.  $A$ ,  $n$  és  $E$  Arrhenius-paramétereket számítunk minden egyes  $k$  ponthármashoz. A kapott  $m$  darab  $(A, n, E)$  hármas alapján kiszámítjuk az  $f(T)$  függvényt a  $(T_1, T_2)$  hőmérséklet-intervallumban.
3. Az  $T_0$  hőmérsékletet és az  $f(T_0)$  bizonytalansági tényező értékét addig változtatjuk, amíg teljesül, hogy a  $T_1$  hőmérsékletre számított bizonytalansági tényező közel lesz  $f_1$ -hez és az  $f(T)$  függvény menete megfelel a reakciókinetikai adatbázisban leírtnak.

A módszert az R3 reakció példáján ( $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$ ) mutatjuk be. A [5] összefoglaló cikk szerint a bizonytalansági tényező  $f=0.114$  független a hőmérséklettől a  $T=297\text{--}2495$  K tartományon belül.

A példának megfelelő hőmérsékletek tehát  $T_1=297$  K és  $T_3=2495$  K. Az algoritmusban szereplő másik két hőmérsékletnek a  $T_0=200$  K és  $T_2=370$  K értékeket választjuk. Ezek után  $f(T_0)$  értékét addig változtattuk, míg nem az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérséklet-függése viszonylag kicsi. Ez a megfelelő érték  $f(T_0) = 0,2$  lett. A 7. ábrán látható, hogy a kérdéses  $T=297\text{--}2495$  K hőmérséklettartományban  $f$  valóban csaknem állandó. Az ajánlott értéktől való legkisebb és legnagyobb eltérések  $-11.14\%$  és  $+24.64\%$ .





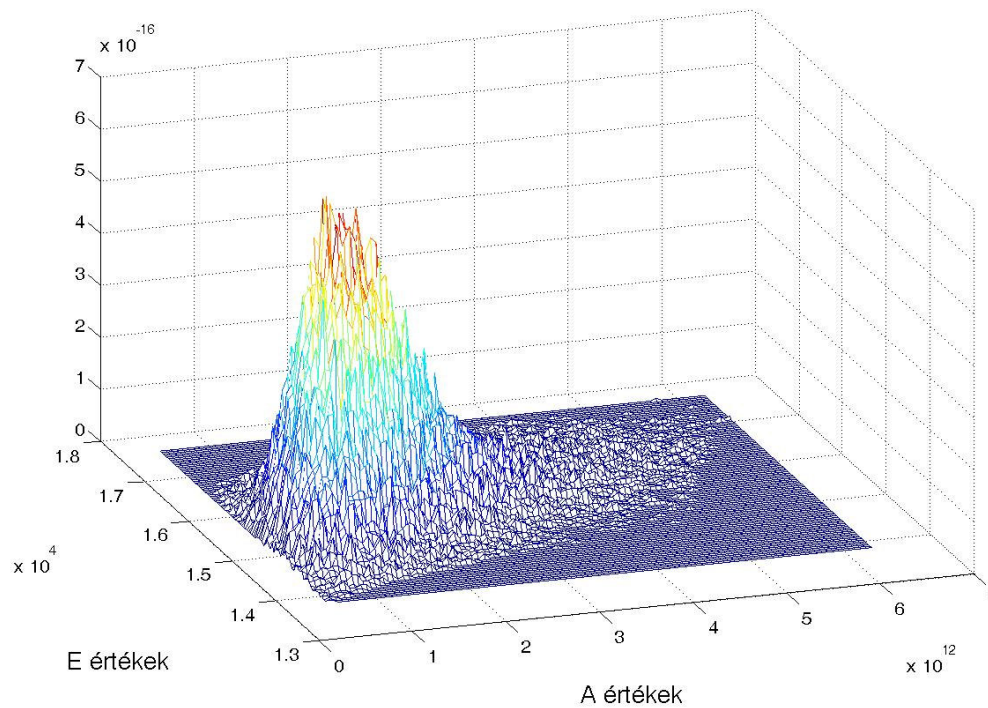
7. ábra: Az  $f$  bizonytalansági tényező hőmérséklet-függősége R3 esetében, a véletlen Arrhenius-együtthatók-hármasokból kiszámítva az ajánlott algoritmus alkalmazásával

## 5. Az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvényének ábrázolása

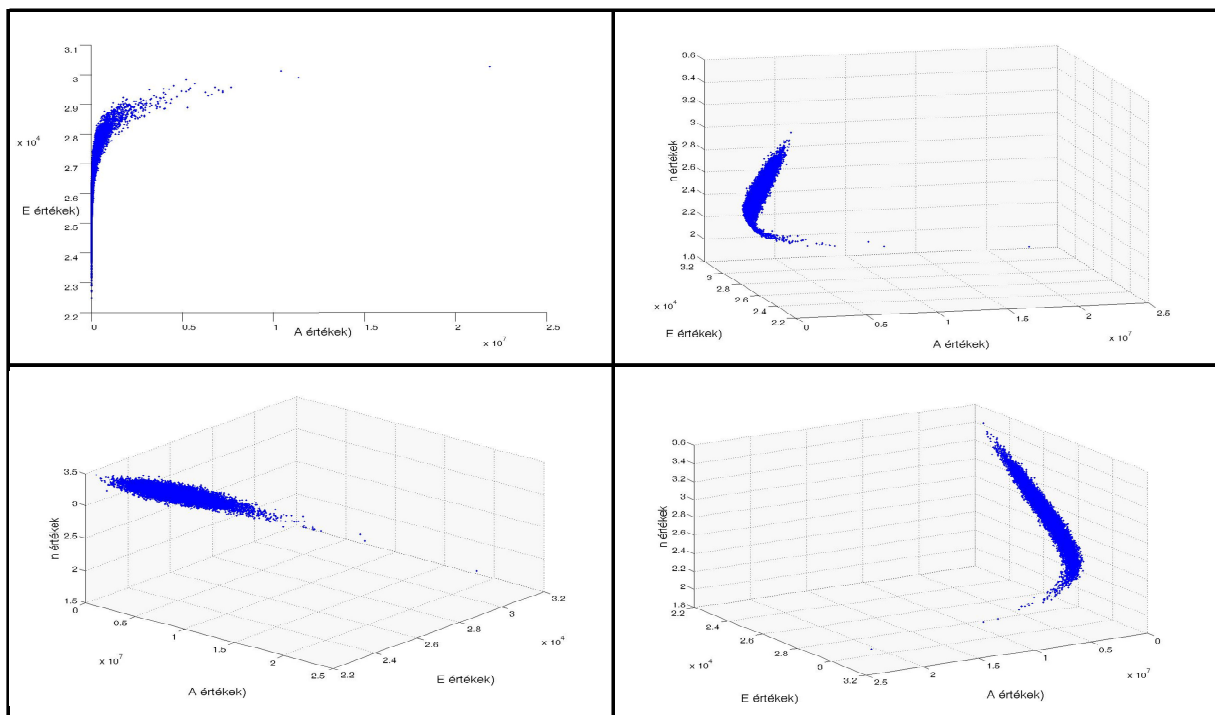
Az előző fejezetekben leírt algoritmus eredménye  $(A, E)$  vagy  $(A, n, E)$  paraméterek  $m$  elemű készlete, amely széles hőmérséklet-tartományban megadja a sebességi együtthatók együttes sűrűségfüggvényét. Ezeket az adatokat látványos formában is be lehet mutatni. Első lépésként  $\min(A)$ - $\max(A)$  és  $\min(E)$ - $\max(E)$  között felvesszünk egy  $100 \times 100$ -as rácsot. Megszámoljuk, hány  $(A, E)$  pár esik egy rácselem téglalapon belül, majd ehhez a darabszámhoz hozzárendeljük a rács geometriai közepét (középső koordinátáját). Az így kapott hisztogramból a sűrűségfüggvény egy közelítését úgy kaphatjuk meg, ha lenormáljuk, azaz ha minden téglalapba eső darabszámot elosztunk  $m$ -mel (a pontok darabszámával), és téglalapok összterületének összegével. Ezzel biztosítjuk, hogy a függvény kettős integrálja egységnyi legyen.

A 8. ábra mutatja be az  $(A, E)$  Arrhenius-paraméterpárok kétdimenziós sűrűségfüggvényét az R1 ( $O + HO_2 = OH + O_2$ ) reakció esetén, az ajánlott algoritmust alkalmazva (vö. 4. ábra). A sűrűségfüggvény csúcsa (a legvalószínűbb érték)  $A=1,28 \times 10^{12}$  -nél és  $E=15500$ -nál található, ami közel van az ajánlott  $A=1,69 \times 10^{12}$  és  $E=15714$  értékekhez. A nemnulla valószínűségű  $(A, E)$  pontok egy levél alakú területet foglalnak el az  $(A, E)$  síkon. Az  $(A, E)$  értékek nyilvánvalóan korreláltak, így  $A$  kis megváltoztatását az  $E$  érték megfelelő mértékű módosításával kompenzálni lehet, hogy  $k(T)$  egy széles hőmérséklet-tartományban változatlan maradjon. Ez a bonyolult korreláció nem adható meg korrelációs mátrix-szal, hanem a sűrűségfüggvények pontos, függvénnyel illesztett leírására van szükség.

A háromparaméteres Arrhenius-egyenlet paramétereinek sűrűségfüggvényét más módszerrel vizualizáltuk. Az  $A-E-n$  tengelyek által megadott 3D térben pont jelöl minden  $(A, E, n)$  adathármaszt. A 9. ábra mutatja be a kapott eredményeket az R3 reakció ( $H+O_2=O+OH$ ) esetén. Jól látható, hogy az adatpontok egy jellegzetes tűzcsóva alakot adnak meg a háromdimenziós térben. Ebben az esetben is igaz, hogy az Arrhenius-paraméterek nagyon erősen korreláltak.



8. ábra: Az  $A$  és  $E$  Arrhenius-paraméterek kétdimenziós együttes sűrűségfüggvénye az R1 reakció esetén (vö. 4. ábrával)



9. ábra: Az  $(A, n, E)$  pontok elhelyezkedése a háromdimenziós térben, négy különböző látószögből.

## 6. Összefoglalás

Az utóbbi években az összetett reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise népszerű téma lett (lásd [8] and [9] cikkeket és az abban található hivatkozásokat). Ennek az az oka, hogy a kísérleti és szimulációs adatok közötti egyezést csak akkor lehet jól megítélni, ha a kísérleti és a szimulációs adatok bizonytalansága is ismert. A kinetikai paraméterek bizonytalansága fontos az illesztett mechanizmusok előállítására [11] és az adatokon alapuló együttműködés (*data collaboration*) [20] során is.

A reakciókinetikai adatbázisokban a reakciósebességi együtthatók hőmérsékletfüggését Arrhenius-paraméterekkel adják meg, de ugyanakkor nem az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát adják meg, hanem helyette a sebességi együtthatók bizonytalanságának hőmérsékletfüggését. Megvizsgáltuk, hogy a sebességi együtthatók bizonytalanságára vonatkozó adatok az Arrhenius-paraméterek milyen együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének felelnek meg. Megmutattuk, hogy két- és háromparaméteres Arrhenius-egyenlet esetén is lehet kielégítő pontossággal megfelelő sűrűségfüggvényt találni. A módszert a következő reakciók példáin keresztül mutattuk be:  $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$ , és  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ . Az  $(A, E)$ , illetve  $(A, n, E)$  paraméterek minden esetben erősen korreláltak bizonyultak.

Az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvényét tömörebb formában célszerű tárolni a további hasznosítás céljából. Az előző fejezetben leírtuk, hogyan lehet a sűrűségfüggvényt megadni egy rácson. További tervünk, hogy az így megadott kétdimenziós sűrűségfüggvényt ortonormális polinomokkal közelítjük. Hasonló módon kívánjuk majd tárolni a háromparaméteres hőmérsékletfüggés  $(A, E, n)$  sűrűségfüggvényét is.

A vizsgálataink során sikerült olyan  $(A, E)$  illetve  $(A, n, E)$  sűrűségfüggvényt találni, amely megfelel az  $\ln k$  sűrűségfüggvényének és annak hőmérséklet szerinti változásának. Megvizsgálandó, hogy ezek az  $(A, E)$  illetve  $(A, n, E)$  sűrűségfüggvények mennyire unikálisak, tehát más alakú ilyen sűrűségfüggvényből is következhet-e az  $\ln k$  sűrűségfüggvényének ilyen hőmérsékletfüggése. A kapott  $(A, E)$  illetve  $(A, n, E)$  sűrűségfüggvény biztosan nem unikális, hiszen a hőmérséklet-független  $\ln k$  eloszlást úgy is meg lehet kapni, ha csak az  $A$  változhat, az  $n$  és  $E$  értékét ugyanakkor nem tekintjük valószínűségi változónak. Az általunk kapott  $(A, E)$  sűrűségfüggvény és az utóbbi módon kapott  $A$  sűrűségfüggvények között az a fő különbség, hogy az utóbbi esetben  $A$  szórása sokkal nagyobb, valamint hogy az utóbbi esetben a legalsó és legfelső hőmérsékletre számított  $\ln k$  értékek korreláltak. Úgy tűnik, hogy az  $\ln k$  értékek korreláltsága szabja meg az  $(A, E)$  sűrűségfüggvény alakját. Esetleg emiatt

érdeemes lenne mégiscsak olyan  $\ln k$  értékekkel is foglalkozni, ahol a kiindulási  $\ln k$  értékek semmilyen hőmérsékleten nem korreláltak.

Az Arrhenius-paraméterek együttes sűrűségfüggvényének meghatározása fontos és azt két fő területen lehet alkalmazni. Feltéve, hogy az adatbázisokban található Arrhenius-paraméterek ajánlott értéke és a sebességi együtthatóhoz tartozó bizonytalansági információk pontosak, az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvénye jól jellemzi ezen paraméterek bizonytalanságát. Az alkalmazás egy másik területe az összetett kinetikai rendszerek pontosabb bizonytalanságanalízise. Az Arrhenius-paraméterek sűrűségfüggvénye ugyanis Monte-Carlo-szimulációkban felhasználható arra, hogy az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának hatását külön-külön vizsgáljuk

## Irodalom

- [1] K. Héberger, S. Kemény, T. Vidóczy,  
On the errors of Arrhenius parameters and estimated rate-constant values  
*Int.J.Chem.Kinet.*, **19**, 171-181 (1987)
- [2] D. L. Baulch; C. T. Bowman; C. J. Cobos; R. A. Cox; T. Just; J. A. Kerr;  
M. J. Pilling; D. Stocker; J. Troe; W. Tsang; R. W. Walker; J. Warnatz  
Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II  
*J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **34**, 757-1397 (2005)
- [3] S. P. Sander; R. R. Friedl; A. R. Ravishankara; D. M. Golden; C. E. Kolb;  
M. J. Kurylo; R. E. Huie; V. L. Orkin; M. J. Molina; G. K. Moortgat;  
B. Finlayson-Pitts.  
Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies  
Evaluation number 15  
*J. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, **14**,  
02-25 (2003)
- [4] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes,  
M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe  
*Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1461–1738 (2004)
- [5] A. A. Konnov  
Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion  
*Combust. Flame.*, **152**, 507-528 (2008)
- [6] D.L. Baulch, személyes közlés, 1995
- [7] T. Turányi, L. Zalotai, S. Dóbbé, T. Bérces  
Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data  
on methane flame simulation results  
*Phys.Chem.Chem.Phys.*, **4**, 2568-2578 (2002)
- [8] J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi, M. Ratto, S. Tarantola, A. Saltelli  
Local and global uncertainty analyses of a methane flame model  
*J. Phys. Chem. A*, **109**, 9795-9807 (2005)
- [9] I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi  
Uncertainty analysis of NO production during methane combustion  
*Int.J.Chem.Kinet.*, **40**, 754-768 (2008)
- [10] C.T. Bowman, R.K. Hanson, D.F. Davidson, W.C. Gardiner, Jr., V. Lissianski,  
G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, M. Goldenberg  
GRI-Mech 2.11  
[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [11] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty,  
Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson,

Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, Zhiwei Qin  
GRI-Mech 3.0,  
[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

- [12] David A. Sheen, Xiaoqing You, Hai Wang, Terese Lovas  
Spectral Uncertainty Quantification, Propagation and Optimization  
of a Detailed Kinetic Model for Ethylene Combustion  
*Proc. Combust. Inst.*, megjelenés alatt (2008)
- [13] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler  
Prediction uncertainty from models and data.  
*Proceedings of the American Control Conference*, Anchorage, Alaska, 2002.
- [14] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler, R. Feeley  
Collaborative data processing in developing predictive models  
of complex reaction systems.  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **36**, 57-66 (2004)
- [15] R. Feeley, P. Seiler, A. Packard, M. Frenklach  
Consistency of a reaction dataset.  
*J. Phys. Chem. A*, **108**, 9573-9583 (2004)
- [16] R. Feeley, M. Frenklach, M. Onsum, T. Russi, A. Arkin, A. Packard  
Model discrimination using data collaboration.  
*J. Phys. Chem. A*, **110**, 6803-6813 (2006)
- [17] Michael Frenklach  
Transforming data into knowledge—  
Process Informatics for combustion chemistry  
*Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 125–140 (2007)
- [18] Pete Seiler, Michael Frenklach, Andrew Packard, Ryan Feeley  
Numerical Approaches for Collaborative Data Processing  
*Optimization Engineering*, **7**, 459 (2006)
- [19] T. Russi, A. Packard, R. Feeley, and M. Frenklach  
Sensitivity Analysis of Uncertainty in Model Prediction  
2007 Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute  
Sandia National Laboratories, Livermore, CA, October 16 & 17, 2007.
- [20] T. Russi; A. Packard; R. Feeley; M. Frenklach.  
Sensitivity Analysis of Uncertainty in Model Prediction  
*J. Phys. Chem. A*, **112**, 2579-2588 (2008)

## Függelék

A függelék tartalmazza a két- és háromparaméteres Arrhenius-egyenlet paramétereinek kiszámítását 2 illetve 3 különböző hőmérsékletre tartozó sebességi együtthatóból. Mindkét esetben az  $L=E/R$  jelölést használtuk.

### Két paraméteres Arrhenius-egyenlet

Adott két hőmérséklet,  $T_1$  és  $T_2$ , valamint az ezekhez tartozó  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együttható értékek. Az alábbi egyenletrendszert kell megoldani  $A$ -ra és  $E$ -re:

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-L/T_1} \\ k_2 = Ae^{-L/T_2} \end{cases}$$

$A$ -ra és  $E$ -re kifejezve az egyenletrendszert, a következő kifejezéseket kapjuk:

$$L = (\ln k_1 - \ln k_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$A = k_1 e^{L/T_1}$$

### Három paraméteres Arrhenius-egyenlet

Adott három hőmérséklet,  $T_1$ ,  $T_2$  és  $T_3$ , valamint az ezekhez tartozó  $k_1$ ,  $k_2$  és  $k_3$  sebességi együttható értékek. Az alábbi egyenletrendszert kell megoldani  $A$ -ra,  $n$ -re és  $E$ -re:

$$\begin{cases} k_1 = AT_1^n e^{-L/T_1} \\ k_2 = AT_2^n e^{-L/T_2} \\ k_3 = AT_3^n e^{-L/T_3} \end{cases}$$

$A$ -ra,  $n$ -re és  $E$ -re kifejezve az egyenletrendszert, a következő kifejezéseket kapjuk:

$$L = \frac{\ln k_2 - \ln k_3 + (\ln T_2 - \ln T_3) \frac{\ln k_3 - \ln k_1}{\ln T_1 - \ln T_3}}{\frac{\ln T_2 - \ln T_3}{\ln T_1 - \ln T_3} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) - \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_3}}$$

$$n = \frac{\ln k_1 - \ln k_3 + L \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)}{\ln T_1 - \ln T_3}$$

$$A = \frac{k_1 e^{L/T_1}}{T_1^n}$$